©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Eine Synthese des Chinolins.

Von **Zd. H. Skraup.**

Vorläufige Mittheilung.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Lieben.)

C. Graebe[1] kam bei Untersuchung des von Prud'homme[2] entdeckten Alizarinblau's zu dem Resultate, dieser Farbstoff besitze die Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_4$ und sei wahrscheinlich ein dihydroxylirtes Chinon des Anthrachinolins. Seine Entstehung aus Nitroalizarin und Glycerin geht unter Wasseraustritt nach der Gleichung

$$C_{14}H_7(NO_2)O_4 + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2$$

vor sich.

Diese Annahme Graebe's über die Chinolinnatur des Alizarinblau's findet in der Chinolinsynthese von Königs[3] Stütze, ist aber sonst im strengen Sinne nicht bewiesen; sie müsste an Wahrscheinlichkeit wesentlich gewinnen, gelänge der Nachweis, dass andere aromatische Nitroderivate mit Glycerin ähnlich reagiren, wie das Nitroalizarin.

So wäre auf Graebe's Folgerungen fussend zu erwarten, dass Nitrobenzol mit Glycerin unter Wasseraustritt nach der Gleichung

$$C_6H_5NO_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + 3\ H_2O + O_2$$

in Chinolin übergeht, u. s. w.

Mit Berücksichtigung des weiteren Umstandes, dass bei dieser sowie bei der erstgenannten Reaction zwei Sauerstoffatome frei werden, die den glatten Verlauf des Processes stören können, schien es von vornherein räthlich, diesen Übelstand zu beheben.

---

[1] Ber. Ber. 12, 1416. Liebig's Ann. 201, 333.
Bull. soc. chim. 28, 62.

[3] Ber. Ber. 12, 453.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es lag nahe, diess bei der Synthese des Chinolins durch Zusatz von Anilin zu versuchen, da dieses möglicherweise schon für sich mit Glycerin in dem Sinne reagiren könnte, dass unter Wasseraustritt und Bildung freien Wasserstoffs Chinolin entsteht, wie es die Gleichung

$$C_6H_7N + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + 3\,H_2O + H_2$$

veranschaulicht.

Die experimentelle Untersuchung hat diese Muthmassungen gerechtfertigt. Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure liefern beim Erhitzen, allerdings in sehr geringer Menge, Chinolin; reichlicher entsteht dieses aus einem Gemisch von Schwefelsäure, Glycerin und Anilin (10 Procent des letzteren), die beste Ausbeute resultirte, als Nitrobenzol und Anilin gleichzeitig in Anwendung kamen (an 25 Procent dieses Gemenges).

Das Rohchinolin geht schon bei der ersten Rectification bis auf einen sehr geringen hochsiedenden Antheil innerhalb 227—230° (uncorr.) über; die Analyse des Platindoppelsalzes lieferte 28·98 Procent, Pt., br. 29·21 Procent.

Die Hoffnung, dass die Ausbeute durch Modification der bisherigen Darstellungsmethode noch gesteigert werden könne, ist nach den bisherigen Beobachtungen eine gerechtfertigte. Die ausführliche Mittheilung dürfte in der nächsten Zeit erfolgen.

Versuche mit anderen nitro-, respective amidosubstituirten aromatischen Körpern sind im Gange, es soll dieselbe Reaction auch mit anderen sauerstoffreichen Körpern der Fettsäurereihe versucht werden.

Ich glaube berechtigt zu sein, mir dieses Feld vorläufig zu reserviren und möchte in dieses auch den Versuch einbeziehen, durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf ein Gemisch von Glycerin, Nitroaethan und Aethylamin zum Pyridin zu gelangen, der im Falle des Gelingens darum Interesse hätte, als auf analogem Wege substituirte Pyridine von bestimmter Stellung erhalten werden könnten.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass ich in Verfolgung einer von Anderson flüchtig mitgetheilten Reaction gefunden habe, dass die Jodmethylverbindung des Chinolins, in wässrige, Lösung mit Ätzkali versetzt, schon in der Kälte ein Öl abscheidet,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

während sich besonders bei höherer Temperatur gleichzeitig geringe Mengen eines prachtvoll violettblautingirenden Farbstoffes (ein dem Cyanin analoges Methylderivat?) bilden.

Das Öl beginnt erst über 240° zu sieden, und enthält hauptsächlich über 300 übergehende Fractionen; die niedrigst siedenden liefern ein Platinsalz, dessen Zusammensetzung dem der Verbindung des Lepidins entspricht, das aus dem Chinolinmethyljodid nach der Gleichung

$$2\,C_9H_7NCH_3J + K_2O = 2\,C_9H_6N.CH_3 + 2\,KJ + H_2O$$

entstanden sein kann, ein Process, dessen näheres Studium mir jetzt leichter möglich sein wird und auch beim Pyridin versucht werden soll.